Beiträge zur Kenntnis der alicyclischen Alkohole.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der hohen philosophischen Fakultät
der Georg-August-Universität zu
Göttingen. : : : Vorgelegt von

HANS BERTHOLD

Göttingen 1914.
Druck der Dieterich'schen Univ.-Buchdruckerei von W. Fr. Kaestner.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli 1914.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meinen Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde von Ostern 1913 bis Pfingsten 1914 im chemischen Universitätslaboratorium zu Göttingen auf Anregung und unter Leitung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach ausgeführt.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Geheimrat Wallach für die mannigfachen Anregungen und das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

Theoretischer Teil.

Tetrahydro-p-acetyltoluol und seine Derivate 5
Versuch einer Ringerweiterung 8
Homologe Terpineole aus Tetrahydro-p-acetyltoluol 12
Homoterpineol aus Nopinon 14
Abwandelungen der Homoterpineole 17
Homologe Terpine 17
α-Terpineoldibromide 19
Homopinol 19
Übergang in aromatischen Kohlenwasserstoff. . . . 21
Katalytische Reduktion zu Homomenthanolen (8) . . 23

Übersicht über die Eigenschaften der Terpineole 25
Übersicht über die Eigenschaften der erhaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe 26

Praktischer Teil.

Tetrahydro-p-acetyltoluol 27
Oxyketon $C_9H_{16}O_2$ 29
Tetrahydro-p-acetyltoluoldibromid 30
Hexahydro-p-acetyltoluol 33
Base $C_9H_{17}NH_2$ 34
Darstellung von Terpinen 38
Überführung von α-Terpineoldibromiden in aromatischen Kohlenwasserstoff 39
Niederes homologes α-Terpineol $C_9H_{15}OH$ 40
Terpin 41

Seite

Niederes homologes p-Menthanol (8) 41
p-Äthyltoluol 42
α-Terpineolsynthese 43
Höheres homologes α-Terpineol $C_{11}H_{19}OH$ aus Tetrahydro-p-acetyltoluol 44
Homoterpin 45
Homologes 1.2.8.Trioxymenthan 46
Homologes p-Menthanol (8) 47
Homopinol 48
Homocymol 50
Homologes Terpineol $C_{11}H_{19}OH$ aus Nopinon 52
Äthylnopinol 54
Homoterpineol 55
Homoterpin 57
Homocymol 59
Nopinol 60
Kohlenwasserstoff C_9H_{16} 61

Zusammenfassung 63

Einleitung.

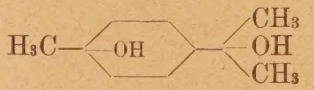
Das Terpineol ist einer der am längsten bekannten und untersuchten Alkohole der Terpenreihe, durch seine mannigfachen Beziehungen zu Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Oxyden und anderen Terpenverbindungen ist es auch einer der wichtigsten Körper der ganzen Klasse geworden.

Die Aufklärung seiner Natur als einatomiger ungesättigter Alkohol, seiner Konstitution und damit schließlich die Festlegung der Stellung der Äthylenbindung und der OH-Gruppe im Molekül sind daher für die Auffassung der Konstitution vieler Terpenverbindungen von großer Bedeutung gewesen.

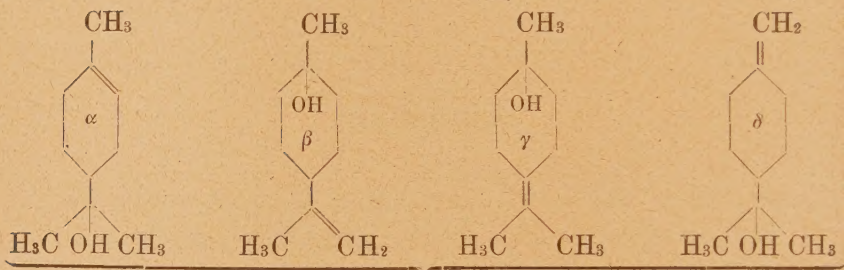
Das Terpineol wurde zuerst bei der Behandlung des schon sehr lange bekannten kristallisierten Terpinhydrates $C_{10}H_{20}O_2 . H_2O$ mit verdünnten Säuren erhalten und aus dem dabei enstehenden Gemenge mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen isoliert.

Später erkannte man, daß in dem so erhaltenen flüssigen Terpineol ein Gemisch von mehreren Isomeren vorlag, denn von dem gewöhnlichen 1. 8. Terpin lassen sich durch Abspalten von einem Molekül Wasser theoretisch vier verschiedene isomere Terpineole ableiten, von denen die ersten drei das α-, β- und γ-Terpineol

auch aufgefunden worden sind, das vierte Isomere ist noch nicht entdeckt worden.



Terpin.



Terpineole.

Das von ihnen als erstes in reinem Zustande isolierte α-Terpineol = Δ^1p-Menthenol(8) ist neuerdings der Gegenstand mannigfacher Untersuchungen geworden und hat dabei eine solche Bedeutung für die Chemie der alicyclischen Verbindungen erlangt, daß es auch wichtig geworden ist, seine chemischen Analogen und Homologen zu untersuchen.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war daher, die nähere Untersuchung einiger homologer α-Terpineole, die teils schon bekannt waren, teils neu dargestellt wurden.

Zu Grunde gelegt wurden dabei folgende Übergänge und Reaktionen, die bei der Untersuchung des α-Terpineols aufgefunden und genauer untersucht worden waren.

1) Übergang von α-Terpineol in Terpinhydrat.

Wie aus dem Terpinhydrat unter dem Einfluß von stark verdünnten Mineralsäuren in der Wärme unter anderem α-Terpineol entsteht, so läßt sich auch um-

gekehrt an die Äthylenbindung des α-Terpineols unter dem Einfluß verdünnter Säuren wieder Wasser addieren, und so Terpin zurück erhalten[1]).

2) Übergang in Pinol und Cymol.

Als ungesättigter Körper addiert α-Terpineol an die Doppelbindung sehr leicht zwei Atome Brom; das Dibromid zeigt bei der Umsetzung mit Natriumäthylat und anderen ähnlich wirkenden Agentien, den sehr wichtigen und interessanten Übergang in Pinol[2]).

Weiter läßt sich das Dibromid, wie neuerdings gefunden worden ist[3]) durch Kochen in Eisessiglösung unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Wasser beinahe quantitativ in Cymol überführen.

3) Katalytische Reduktion von α-Terpineol zu p-Menthanol(8).

Durch die neuerdings mit großem Erfolg auf die Terpenkörper angewandte katalytische Reduktion mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff, die es ermöglichte früher für unauflösbar gehaltene Äthylenbindungen aufzuheben, gelang es auch leicht, das α-Terpineol in den zugehörigen gesättigten Körper: Das p-Menthanol(8) zu verwandeln[4]).

Homologe Terpineole.

Analog den neuerdings durchgeführten Partialsynthesen von α-Terpineol aus geeigneten Ketonen

1) Wallach: Annal. **230** S. 258 u. 266 u. **360** S. 101.
2) Wallach: Annal. **277** S. 113.
3) Wallach: Terpene und Campher (2. Aufl. 1914) S. 302 u. A. Hallstein: Dissert. Göttingen 1914 S. 3.
4) Wallach: Annal. **381** S. 55.

$C_9H_{14}O$, durch Umsetzen mit Magnesiumjodmethyl nach Grignard — z. B. aus Nopinon durch Umlagerung des so dargestellten Methyl- oder Homonopinols[1]), und aus Δ^1-Tetrahydro-p-acetyltoluol (siehe weiter unten) — ist es auch möglich geworden, höhere homologe α-Terpineole zu synthetisieren, indem statt Magnesiumjodmethyl: Magnesiumjodäthyl angewendet wurde.

Ein niederes homologes α-Terpineol ist auch schon seit einiger Zeit durch Reduktion desselben Ketons Tetrahydro-p-acetyltoluol mit Natrium und Alkohol zugänglich geworden[2]).

Das entsprechende Terpineol aus Nopinon läßt sich dagegen nicht darstellen, weil Nopinol sich beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure nicht wie Homonopinol zu einem α-Terpineol umlagern läßt[3]).

Mit diesen homologen Terpineolen wurden die oben angeführten Umwandelungen des α-Terpineols teilweise auch durchgeführt, und dabei Körper erhalten, die zu den bisher bekannten Terpenverbindungen im Verhältnis einfacher Homologie stehen. Man kann dadurch wenigstens die Anfänge homologer Reihen von alicyclischen Körpern aufstellen. Die höheren Glieder sind deshalb nicht mehr so leicht zugänglich, weil bei den Grignardsynthesen mit den dann folgenden Jodalkylen (Propyljodid u.s.w.) störende Nebenreaktionen eintreten können, durch die es fast unmöglich gemacht wird, die höheren Terpineole rein zu erhalten.

---

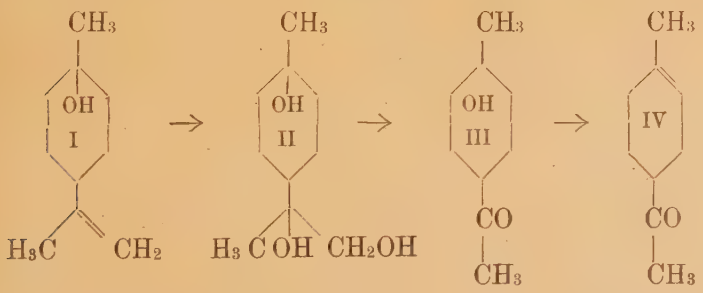
1) Wallach: Annal. **360** S. 88 ff.
2) Wallach: Annal. **324** S. 93.
3) Wallach: Annal. **360** S. 86.

Theoretischer Teil.

1. Tetrahydro-p-acetyltoluol.

Das Ausgangsmaterial für die neue Partialsynthese des α-Terpineols und zweier homologer α-Terpineole bildete das Tetrahydro-p-acetyltoluol, das deshalb in größerer Menge hergestellt wurde. Bei dieser Gelegenheit wurden auch einige Derivate des Ketons untersucht und neu dargestellt.

Als Abbauprodukt des β-Terpineols (Smp. 32°) wurde das Tetrahydro-p-acetyltoluol von Wallach[1]) und gleichzeitig von Stephan und Helle[2]) erhalten.



1) Wallach: Annal. **324** S. 87 u. O. Rahn: Dissert. Göttingen 1902 S. 15 u. 34.

2) Stephan und Helle: Ber. **35** S. 2147.

Durch Oxydation mit Permanganat wird die Äthylenbindung des β-Terpineols (I) nach dem Wagnerschen Oxydationsgesetze unter Addition von zwei OH-Gruppen aufgelöst; es entsteht so ein Glycerin, das 1.8.9.Trioxymenthan (II). Bei der weiteren Oxydation mit Chromsäure wird zunächst die schon Sauerstoff enthaltende $CH_2.OH$-Gruppe angegriffen und vollkommen wegoxydiert. Es bildet sich das Oxyketon (III) mit neun Kohlenstoffatomen $C_9H_{16}O_2$, das mit Säuren zusammen erhitzt leicht Wasser abspaltet und in das ungesätttigte Keton $C_9H_{14}O$ (IV) = Δ' Tetrahydro-p-acetyltoluol übergeht.

Als ungesättigter Körper muß das Keton in Analogie mit vielen Terpenkohlenwasserstoffen und Alkoholen durch Berührung mit verdünnten Säuren an seine Äthylenbindung Wasser addieren, intermediär lagert sich dabei wahrscheinlich zuerst die Säure an: das Säureadditionsprodukt wird dann aber durch Wasser hydrolysiert [1]).

Es wurde deshalb auch versucht, Tetrahydro-p-acetyltoluol durch Wasseraddition wieder in das Oxyketon $C_9H_{16}O_2$ zurückzuverwandeln.

Zu diesem Zwecke wurde das ungesättigte Keton $C_9H_{14}O$ längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei es nicht gerade besonders schnell aber doch ziemlich vollständig Wasser aufnahm.

Ebenso gelang es auch leicht an die Äthylenbindung des Tetrahydro-p-acetyltoluols Brom anzulagern, es wurde so ein festes Dibromid erhalten (Smp. 61°),

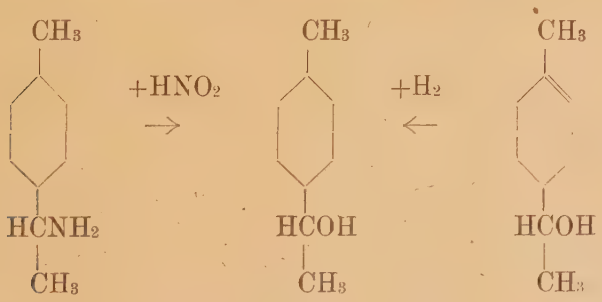
1) Wallach: Terpene u. Campher (2. Aufl. 1914) S. 62.

das sich durch seine bequeme Darstellungsweise zur Charakterisierung des Ketons sehr gut eignet.

Durch Kochen in Eisessiglösung gelang es, wenn auch in sehr schlechter Ausbeute, das Tetrahydro-p-acetyltoluoldibromid durch Abspaltung von zwei Molekülen Bromwasserstoff und zwei Atomen Wasserstoff in p-Acetyltoluol überzuführen, das durch sein Oxim vom Schmelzpunkte 88—89° charakterisiert wurde.

Durch katalytische Reduktion mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff geht Tetrahydro-p-acetyltoluol leicht in Hexahydro-p-acetyltoluol über. Aus dessen Oxim konnte durch Reduktion mit Natrium und Alkohol eine cyclische Base $C_9H_{17}NH_2$ erhalten werden, die bei der Umsetzung mit salpetriger Säure den zugehörigen gesättigten Alkohol $C_9H_{17}OH$ lieferte.

Derselbe Alkohol war auch schon früher durch Reduktion von Hexahydro-p-acetyltoluol mit Natrium und Alkohol dargestellt worden[1]). Noch bequemer konnte er erhalten werden durch katalytische Reduktion des niederen homologen α-Terpineols, das



1) Wallach: Annal. **381** S. 92.

seinerseits aus Tetrahydro-p-acetyltoluol durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewonnen worden war.

Der Alkohol $C_9H_{17}OH$ ist insofern von Interesse, als er ein wahres niederes Homologes des p-Menthanols(8) darstellt.

Versuch einer Ringerweiterung durch Umsetzung eines cyclischen Methylamins mit salpetriger Säure.

Die Umsetzung des Amins $C_9H_{17}NH_2$ mit salpetriger Säure wurde eigentlich in der Hoffnung unternommen, dadurch zu einer Ringerweiterung zu kommen, weil Wallach neuerdings gefunden hatte[1]), daß cyclische Methylamine vom Typus: R.CH.NH_2 bei der Umsetzung mit salpetriger Säure Ringerweiterung zeigen können.

Daß die Umsetzung primärer aliphatischer Amine mit salpetriger Säure nicht immer nach dem Schema: $R.NH_2 + HNO_2 = R.OH + N_2 + H_2O$ verläuft, und dabei neben Stickstoff und Wasser nur der zugehörige Alkohol entsteht, ist schon seit längerer Zeit bekannt. Unter geeigneten Versuchsbedingungen können sich nebenbei auch ungesättigter Kohlenwasserstoff und bei ringsubstituierten Methylaminnitriten auch ein Alkohol des nächst höheren Ringsystemes bilden.

Viktor Meyer hat so aus n.Propylaminnitrit neben n.Propylalkohol auch Propylen und Isopropylalkohol bekommen[2]).

---

1) Annal, **353** S. 331 ff.
2) Ber. **9** S. 535 (1876).

N. Demjanow zeigte später, daß aus Tetramethylenmethylamin: Cyclopentanol, und aus Hexamethylenmethylamin: Suberylalkohol entstehen kann [1]).

In neuerer Zeit fand Wallach, der diese Frage an einigen ringsubstituierten Methylaminen systematisch untersuchte [2]), daß die neutralen wäßrigen Lösungen von alicyclischen Aminnitriten sich auch beim Kochen nur langsam verändern; beim Zusatz eines Tropfens Mineralsäure oder auch Essigsäure zu ihrer warmen Lösung, sich aber sofort unter Stickstoffentwickelung zersetzen.

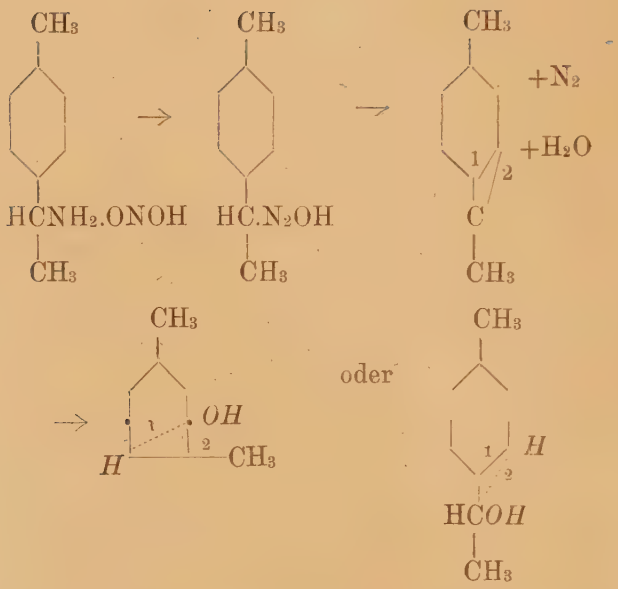
Die Reaktion geht dabei gleichzeitig nach mehreren Richtungen und es können je nach den Versuchsbedingungen in verschiedenen Mengen: Ungesättigter Kohlenwasserstoff, der zugehörige Alkohol desselben und ein Alkohol des nächst höheren Ringsystems entstehen.

Hierdurch ist also die Möglichkeit gegeben, auf verhältnismäßig einfache Weise höhere Ringsysteme aufzubauen, die früher nur schwer zugänglich waren.

Der Mechanismus der Reaktion läßt sich durch die Annahme erklären, daß sich zwischendurch ein unstabiles bicyclisches System bildet, (möglicherweise aus einer zunächst entstehenden Diazoverbindung). An das schon vorhandene Ringsystem schließt sich dabei ein Dreiring an, der je nach der Stelle, an der er hydrolytisch gespalten wird, die verschiedenen Endprodukte liefert.

Für das hier vorliegende Amin würden sich die Vorgänge folgendermaßen formulieren lassen:

1) Centralbl. 1903: Bd. I S. 828 und 1904: Bd. I S. 1214.
2) Annal. **353** S. 332,



Wird die Bindung (1) unter Wasseranlagerung aufgehoben, so tritt Ringerweiterung ein, wird dagegen die Bindung (2) gesprengt, so entsteht der zugehörige Alkohol desselben Ringsystems.

Bei der Durchführung des Versuches wurde das säurefreie Chlorhydrat des Amins mit Natriumnitrit nach Wallachs Vorschrift für Fenchylamin umgesetzt [1]).

Das erhaltene Öl wurde fraktioniert. durch Oxydation mit Chromsäure die entstandenen Alkohole in die entsprechenden Ketone übergeführt und von denen die Semicarbazone dargestellt. Die zeigten alle den Schmelzpunkt des Semicarbazons vom Hexahydro-p-acetyltoluol (159°), bei einer Mischprobe mit dessen

1) Annal. **362** S. 177.

Semicarbazon trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein. Es war bei der Reaktion also neben wenig Kohlenwasserstoff nur der Alkohol desselben Ringsystems entstanden, der durch Oxydation in Hexahydro-p-acetyltoluol überging.

Der Versuch wurde in größerem Maßstabe nicht wiederholt, weil in den erhaltenen Reaktionsprodukten nicht der geringste Anhalt dafür gefunden werden konnte, daß sich ein Alkohol des nächsthöheren Ringsystems gebildet hatte.

Das Nichteintreten der Ringerweiterung läßt sich vielleicht durch den Umstand erklären, daß in der vorliegenden Base die Aminogruppe nicht endständig am letzten Kohlenstoffatom der aliphatischen Seitenkette stand, wie bei den von Wallach und Demjanow untersuchten Aminen, sondern am vorletzten. Die mit der Aminogruppe an demselben Kohlenstoffatom haftende Methylgruppe scheint also die Ringerweiterung zu verhindern, oder aber die Wasseraufnahme in der anderen Richtung so zu erleichtern, daß sich nur der Alkohol des zugehörigen Ringsystems bildet. Auch bei anderen Hydratationsversuchen hat Wallach gefunden: „. . . . daß in bicyclischen Sy„stemen, die Ortsstellung bestimmter Elemente (wie „Sauerstoff) oder Radikale (OH, CH_3) oder Doppel„bindungen auf die Leichtigkeit der Ringsprengung „unter Wasseraufnahme von bestimmendem Einfluß „ist [1])".

1) Annal. **360** S. 86.

Homologe α-Terpineole und α-Terpineol aus Δ^1-Tetrahydro-p-acetyltoluol.

1) Niederes homologes α-Terpineol $C_9H_{15}OH$.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol läßt sich Tetrahydro-p-acetyltoluol wie alle Ketone zu dem zugehörigen sekundären Alkohol $C_9H_{15}OH$ reduzieren.

Die Aethylenbindung wird bei dieser Reduktionsmethode überhaupt nicht angegriffen, weil sie zum Carbonyl nicht benachbart liegt.

Der Alkohol war schon früher von Wallach und Rahn auf dieselbe Weise erhalten worden[1]): er stellt ein nächstniederes homologes α-Terpineol dar, mit einem Kohlenstoffatom weniger, und ähnelt dem Terpineol in seinen Eigenschaften durchaus.

2) Partialsynthese von α-Terpineol $C_{10}H_{17}OH$.

Als Keton ist das Tetrahydro-p-acetyltoluol ein sehr bequemes Ausgangsmaterial für Grignardssynthesen. Durch Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid gelang es leicht aus ihm α-Terpineol (Sdp. 218°) aufzubauen.

Damit ist eine Überführung von β- in α-Terpineol gelungen, (denn das Tetrahydroacetyltoluol war durch Oxydation aus β-Terpineol dargestellt) die an und für

1) Wallach: Annal. **324** S. 93. u. O. Rahn: Dissert. Göttingen 1902 S. 20.

sich natürlich nur theoretisches Interesse hat, weil ja α-Terpineol der leichter zugängliche Körper ist.

Eine Umwandlung des β-Terpineols in α-Terpineol ist ja auch auf andere Weise möglich, durch Überführung des β-Terpineols in Cisterpinhydrat, und darauf folgende Zerlegung des Terpins mit stark verdünnter Mineralsäure. Dabei entsteht aber immer ein Gemenge der drei bekannten Terpineole mit verschiedenen Terpenkohlenwasserstoffen, z. B. Terpinen, Terpinolen und Dipenten, und schließlich auch etwas Cineol [1]); jedoch überwiegt das entstehende α-Terpineol an Menge die anderen Komponenten bei weitem, wenn die Zerlegung mit nur schwach wirkenden Säuren z. B. Oxalsäure erfolgt.

Eine andere Partialsynthese des (optisch aktiven) α-Terpineols gelang Wallach von dem mit Tetrahydro-p-acetyltoluol isomeren Keton Nopinon aus, durch Umlagerung des daraus durch Grignardsynthese dargestellten Homonopinols = Methylnopinols oder Pinenhydrats [2]).

Die neue Synthese aus Tetrahydro-p-acetyltoluol ist gleichzeitig wieder ein neuer Beweis für die jetzt angenommene Stellung des Hydroxyls im α-Terpineol; denn, da die Konstitution des Tetrahydro-p-acetyltoluols durch seinen leichten Übergang in p-Acetyltoluol [3]), und die Überführung des zugehörigen Oxyketons $C_9H_{16}O_2$ in Paratoluylsäure [4]) sicher gestellt ist, so kann durch

---

1) Wallach: Annal. **239** S. 46 u. Ber. **24** S. 1540.
2) Annal. **360** S. 88.
3) Wallach: Annal. **324** S. 87.
4) Stephan und Helle: Ber. **35** S. 2147.

Grignardsynthese mit Magnesiumjodmethyl aus ihm nur p-Menthenol (8) = α-Terpineol entstehen.

3) Höheres homologes α-Terpineol $C_{11}H_{19}OH$.

Durch Umsetzen mit Magnesiumjodäthyl gelang es ebenso ohne jede Schwierigkeit vom Tetrahydro-p-acetyltoluol zu einem nächsthöheren homologen α-Terpineol mit 11 Kohlenstoffatomen zu kommen, das auch dem α-Terpineol sehr nahe stand und nur in seinen physikalischen Eigenschaften die durch das Eintreten der CH_2-Gruppe bedingten Änderungen zeigte.

Eine vielleicht durch den asymmetrischen Bau des Moleküls bedingte Abweichung trat in der verminderten Kristallisationsneigung verschiedener Derivate hervor. So z. B. des aus dem Homoterpineol durch Oxydation erhaltenen homologen 1.2.8.Trioxymenthans, und der Anlagerungsprodukte von NOCl, Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff an die Äthylenbindung des Homoterpineols; die auch durch starke Abkühlung nicht zum Kristallisieren zu bringen waren. Auch das zugehörige Terpin kristallisierte schwerer, als die anderen untersuchten Terpine, (es hat auch den niedrigsten Schmelzpunkt von allen) und das homologe Pinoldibromid wurde ebenfalls nicht fest.

Höheres homologes α-Terpineol aus Nopinon.

Das mit Tetrahydro-p-acetyltoluol isomere Keton Nopinon läßt sich auch mit Magnesiumjodalkylen um-

setzen; mit Magnesiumjodmethyl liefert es Methyl- oder Homo-Nopinol, das beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in aktives α-Terpineol übergeht[1]).

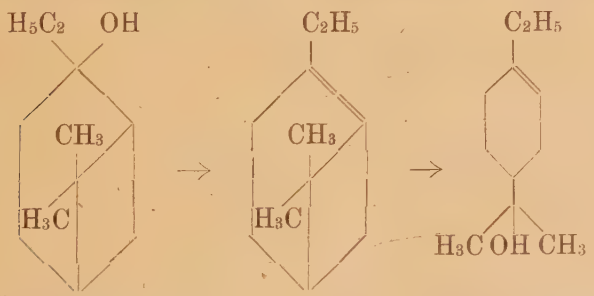
Ebenso erhält man bei der Anwendung von Äthylmagnesiumjodid: Äthylnopinol, das sich zu homologem α-Terpineol $C_{11}H_{19}OH$[2]) umlagern läßt. Das so aus Äthylnopinol dargestellte Homoterpineol unterscheidet sich von dem aus Tetrahydro-p-acetyltoluol dargestellten nur durch die Stellung der Äthylgruppe im Molekül.

Aus Äthylnopinol.

Aus Tetrahydro-p-acetyltoluol.

Um diese beiden isomeren Homoterpineole $C_{11}H_{19}OH$ nnd ihre Derivate vergleichen zu können, wurde das aus Nopinon zugängliche in ausreichender Menge auch neu dargestellt.

Die Umwandlung des Äthylnopinols in Homoterpineol läßt sich in Formeln folgendermaßen ausdrücken:



Äthylnopinol — Homoterpineol.

1) Wallach: Annal. **360** S. 89.
2) Wallach: Annal. **357** S. 59 u. A. **360** S. 91.

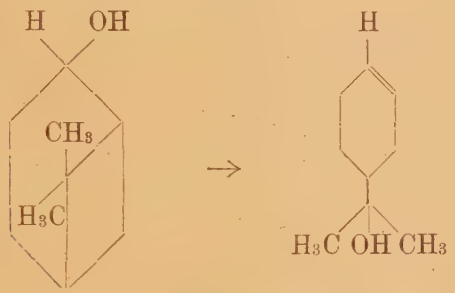
Die Umlagerung des Methyl- und Äthyl-Nopinols geht also nicht, wie man von vorneherein denken könnte, so vor sich, daß unter Addition von Wasser primär der Vierring gesprengt wird und sich Terpin bildet, welches weiter sekundär in Terpineol übergeht; das ist schon deshalb ausgeschlossen, weil die bei der Reaktion entstehenden Alkohole optisch aktiv sind. Sondern es erfolgt zunächst Wasseraustritt zwischen der OH-Gruppe an C_1 und dem tertiär gebundenen H-Atom an C_2, das außerordentlich reaktionsfähig zu sein scheint. Die dadurch entstandene Doppelbindung und das quaternär gebundene Kohlenstoffatom C_2 setzen dann aber die Stabilität des bicyclischen Systems so stark herab, daß der Vierring unter Addition von Wasser sofort aufgelöst wird, und das homologe α-Terpineol sich bildet[1]).

Für diesen Reaktionsverlauf spricht auch der Umstand, daß man erst bei längerem Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure homologes Cisterpinhydrat bekommt, bei kürzerem fast nur Homoterpineol. Außerdem ist auch das Terpin ein unter den hier gegebenen Bedingungen sehr beständiger Körper, der bei der Behandlung mit kalten verdünnten Säuren nicht zur Wasserabspaltung neigt, denn eine allgemeine Bildungsweise für Terpine ist ja eben die Behandlung von Terpineolen mit verdünnten Säuren.

Ein niederes homologes Terpineol $C_9H_{15}OH$, das etwa dem aus Tetrahydro-p-acetyltoluol durch Re-

1) Wallach: A. **360** S. 84—86.

duktion mit Natrium gewonnenen entsprechen würde, konnte aus Nopinol durch Umlagerung nicht erhalten werden, weil das sekundär gebundene Hydroxyl des Nopinols so viel fester haftet, daß es unter den gegebenen Versuchsbedingungen mit benachbarten Wasserstoff nicht als Wasser austritt[1]).



Damit fällt aber auch die Möglichkeit einer Sprengung des Vierringes durch Hydratation, weil dessen Stabilität ja nur durch das Auftreten eines quaternär gebundenen C-Atomes so stark herabgesetzt wird.

Abwandelungen der homologen Terpineole.

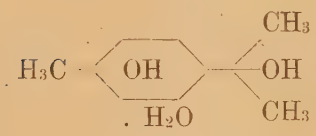
Anlagerung von Wasser an α-Terpineole.

Gegen verdünnte Säuren ist das α-Terpineol sehr empfindlich, es lagert unter ihrem Einfluß an die Äthylenbindung Wasser an, und geht in Cisterpinhydrat vom Smp. 116—117° über[2]).

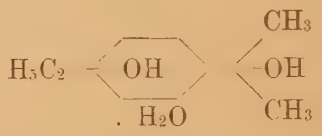
1) Wallach: Annal. **360** S. 86.
2) Wallach: Annal. **275** S. 104.

Ganz analog verhalten sich alle untersuchten homologen Terpineole; es gelang von allen gut kristallisierte Terpine zu erhalten, die sich nur in ihrem Vermögen mit Wasser zu kristallisieren verschieden verhielten.

Alle Terpine wurden unter den gleichen im praktischen Teile angegebenen Versuchsbedingungen dargestellt, trotzdem zeigte sich, daß die beiden symmetrisch gebauten Terpine

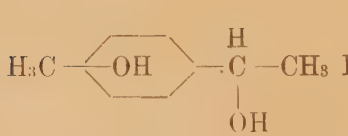


Smp. 116—117°

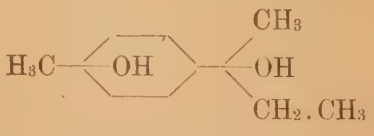


Smp. 75—76°

des gewöhnlichen α-Terpineols (Smp. 116—117°) und das des Homoterpineols aus Äthylnopinol (Smp. 75—76°) mit je einem Molekül Wasser kristallisieren; während die beiden anderen unsymmetrisch gebauten Terpine, das des niederen homologen Terpineols $C_9H_{15}OH$ (Smp. 94—95°) und das des Homoterpineols $C_{11}H_{19}OH$ (Smp. 65—67°) — beide aus Tetrahydro-p-acetyltoluol dargestellt — ohne Wasser kristallisieren.



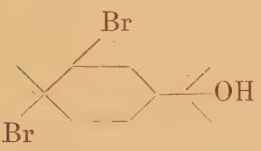
Smp. 94—95°



Smp. 65—67°

Möglicherweise sind ja auch die beiden letzteren Transformen, die dann wie das von Baeyer entdeckte Trans-Terpin (Smp. 156°) ohne Wasser kristallisieren.

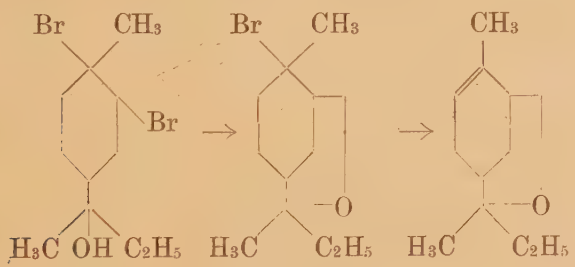
α-Terpineoldibromide.



Alle untersuchten Terpineole addierten in Eisessiglösung 2 Atome Brom. Die erhaltenen Dibromide sind dickflüssige schwere Öle, wie das α-Terpineoldibromid.

Homologes Pinol.

Mit dem Dibromid des homologen α-Terpineols $C_{11}H_{19}OH$ aus Tetrahydro-p-acetyltoluol wurde versucht durch Behandeln mit Natriumäthylat in analoger Weise wie aus α-Terpineoldibromid Pinol zu erhalten[1]), wie es in folgenden Formeln ausgedrückt ist:



Doch dabei ergaben sich Schwierigkeiten, denn das Reaktionsprodukt enthielt von vorneherein immer sehr viel aromatischen Kohlenwasserstoff, der sich durch Destillation nicht von dem homologen Pinol trennen ließ. Eine Reinigung über das homologe Pinoldibromid war auch nicht möglich, weil es nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

---

1) Wallach: Annal. 277 S. 113.

Ein Ferricyanwasserstoffsalz konnte dagegen nach Baeyers Vorschrift für Cineol[1]) erhalten werden, doch bildete sich aus ihm beim Zerlegen mit Soda wieder ein Gemisch von homologem Pinol mit homologem Cymol. Durch die leichte Bildung dieses Salzes ist aber (wie auch durch den charakteristischen Pinolgeruch des Öles) bewiesen, daß in dem Gemisch jedenfalls ein Körper vorhanden war mit einem oxydartig gebundenen Sauerstoffatom, das in den vierwertigen Zustand übergehen kann.

Der Übergang in den aromatischen Kohlenwasserstoff unter Abspaltung von Wasser, der ja beim Pinol durch Selbstreduktion unter Bindungsverschiebung sehr leicht vor sich geht[2]), sogar schon bei der Destillation unter Atmosphärendruck[3]), scheint bei dem höheren Homologen noch soviel leichter einzutreten, daß er schon bei der Wasserdampfdestillation aus alkalischer Lösung erfolgt.

An und für sich sind ja auch Bindungsverschiebungen bei Terpenen in alkalischer Lösung nichts Neues, sie wurden vor Jahren schon von Wallach z. B. beim Übergang von α-Terpineoltribromid in Cymol[4]) durch Kochen mit alkoholischem Cyankalium beobachtet.

1) Baeyer und Villiger: Ber. **34** S. 2690 u. 2691.
2) Wallach: Annal. **253** S. 254, **281** S. 148, **291** S. 358.
3) Wallach: Annal. **395** S. 74.
4) Annal. **281** S. 142 (1894).

Übergang von Δ^1-Menthenol(8)-dibromiden (α-Terpineoldibromiden) in aromatische Kohlenwasserstoffe.

Der zufällig gefundene leichte Übergang von α-Terpineoldibromid in Cymol durch Kochen in Eisessiglösung [1]), scheint für Menthenol(8)-dibromide allgemein giltig zu sein. Er ließ sich auch bei den niederen und höheren Homologen des α-Terpineols in ganz analoger Weise verwirklichen.

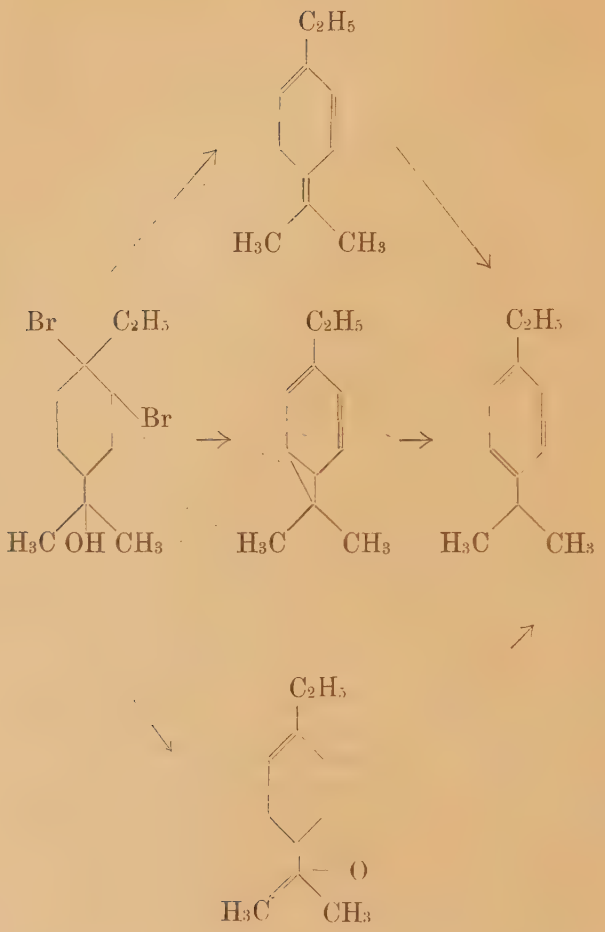
Zur Untersuchung kamen abgesehen vom α-Terpineol $C_{10}H_{17}OH$ ein niederes und zwei höhere Homologe. Das niedere Homo-α-Terpineoldibromid $C_9H_{15}OHBr_2$ lieferte dabei p-Äthyltoluol C_9H_{12}. Die beiden höheren homologen miteinander isomeren α-Terpineoldibromide $C_{11}H_{19}OHBr_2$ lieferten die entsprechenden homologen Cymole $C_{11}H_{16}$: Äthyl-p-isopropylbenzol und Methyl-p-sekundär-butylbenzol.

Bei diesem Übergang erfolgt jedenfalls zuerst eine Abspaltung von Bromwasserstoff zwischen den Kohlenstoffatomen C_1 und C_6, die überhaupt sehr leicht eintritt, vergleiche z. B. die Bildung von Pinol und Pinolhydrat aus α-Terpineoldibromid.

Weiter tritt dann Bromwasserstoff aus zwischen C_2 und C_3, und Wasser zwischen C_4 und C_8, die entstandene semicyclische Doppelbindung verschiebt sich darauf in den Kern.

---

1) Wallach: Terpene und Campher (2. Aufl. 1914) S. 302 u. A. Hallstein: Dissert. Göttingen 1914 S. 3.



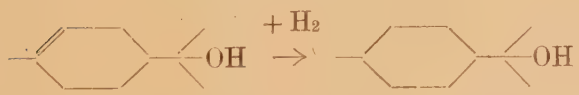
Möglich, wenn auch sehr wenig wahrscheinlich, ist der Wasseraustritt zwischen C_5 und C_8, es bildet sich dabei dann intermediär ein bicyclisches System, in dem der Dreiring unter Bindungsverschiebung wieder gelöst wird.

Will man aber die nach Semmler[1]) nie beobachtete Abspaltung unter Bildung einer Doppelbildung zwischen C_2 und C_3 nicht annehmen, so kann man den Übergang auch ohne Zwang durch eine intermediäre Bildung von Pinol erklären, das ja aus Terpineoldibromid sehr leicht entsteht und unter Selbstreduktion besonders leicht in Cymol übergeht[2]).

Einen ganz analogen Übergang haben übrigens schon vor vielen Jahren A. Oppenheim[3]), Ph. Barbier[4]) und A. Kékulé[5]) beobachtet. Sie erhielten bei der Behandlung von Terpinhydrat oder Terpentinöl mit Brom oder Jod ein Produkt, das jedenfalls z. T. aus Terpineoldibromid bestand und bei der Destillation unter Abspaltung von Bromwasserstoff teilweise in Cymol überging.

Kékulé hatte daraufhin auch das Terpentinöl als ein Hydrocymol bezeichnet, war aber damals noch nicht mit seiner Ansicht durchgedrungen.

Homologe p-Menthanole(8).



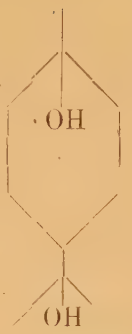
Ganz reines α-Terpineol nimmt bei der Reduktion mit kolloidalen Palladium und Wasserstoff leicht zwei Atome H auf und geht in den vollkommen gesättigten

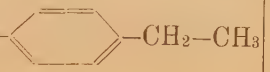
1) Ber. **34** S. 710.
2) Wallach: Annal. **277** S. 113 u. **395** S. 75.
3) Ber. **5** S. 95 (1872).
4) Ber. **5** S. 215 (1872).
5) Ber. **6** S. 437 (1873).

Körper p-Menthanol(8) über, das auch aus Hexahydro-p-acetyltoluol durch Grignardsynthese mit Jodmethyl erhalten werden kann[1]).

In derselben Weise ließen sich auch das niedere homologe α-Terpineol $C_9H_{15}OH$ und das höhere unsymmetrische α-Terpineol $C_{11}H_{19}OH$ reducieren. Aus dem niederen Homoterpineol wurde so derselbe gesättigte Alkohol erhalten, der auch bei der Umsetzung der gesättigten Base $C_9H_{17}NH_2$ entstanden war, und den Wallach und Ritter[2]) auch bei der Reduktion von Hexahydro-p-acetyltoluol mit Natrium und Alkohol erhalten hatten, dessen physikalische Konstanten aber abgesehen vom Siedepunkt im Vakuum damals nicht bestimmt worden waren.

1) Wallach: Annal. **381** S. 55, 57, 92, 93. u. **381** S. 92.
2) Ebenda und F. Ritter: Dissert. Göttingen 1901 S. 64.

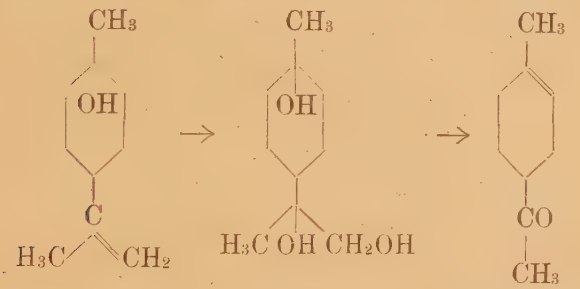
Terpineole	Formel	Sdp.	d.	n_D	M.	Terpine	Formel	FP.
	$C_9H_{15}OH$	212—213°	0,942 19°	1,4836 19°			$C_9H_{16}(OH)_2$	94 – 95°
	$C_{10}H_{17}OH$	218°	0,9352 20°				$C_{10}H_{18}(OH)_2$. H_2O	116—117°
	$C_{11}H_{19}OH$	235—237°	0,9390 20°	1,4850 20°	ber. 51,76 gef. 51,28		$C_{11}H_{20}(OH)_2$	65—67°
	$C_{11}H_{19}OH$	226—227° bei 13 mm 110—115°	0,943 0,9490 bei19°	1,4881 1,4841 19°	ber. 51,76 gef. 50,98		$C_{11}H_{20}(OH)_2$. H_2O	75—76°
	$C_9H_{17}OH$	203 – 205° (204°)	0,9110 17° $\alpha = 43°$	1,46405 bei 17°	ber. 42,95 gef. 43,01	Niederes homologes p. Menthanol (8)		
	$C_{10}H_{19}OH$	209 – 210°	0,9090 19°	1,4640 19°	gef. 47,36	p. Menthanol (8)		
	$C_{11}H_{21}OH$	223 – 225°	0,9115 19°	1,4683 19°	ber. 52,15 gef. 51,88	Höheres homologes p. Menthanol (8)		

Terpineoldibromid. Formel		Aromatischer Kohlenwasserstoff. Formel	Sdp.	d.	n_D	M.
$C_9H_{15}OHBr_2$		C_9H_{12}	161—162°	0,862 22°	1,4918 22°	ber. 40,24 gef. 40,37
$C_{10}H_{17}OHBr_2$		$C_{10}H_{14}$	174—175°	0,8575 20°	1,4909 20°	
$C_{11}H_{19}OHBr_2$		$C_{11}H_{16}$	196—197°	0,8640 19°	1,4917 19°	ber. 49,45 gef. 49,67
$C_{11}H_{19}OHBr_2$		$C_{11}H_{16}$	197—198°	0,8640 20° 0,8688 16°	1,4821 20° 1,4846 18,5°	ber. 49,45 gef. 48,84
$C_9H_{15}OHBr_2$	?	C_9H_{16}?	139—142°	0,8620 16°	1,46405 18,5°	ber. 39,32 gef. 39,70

Die physikalischen Konstanten aller in den beiden Tabellen angeführten Flüssigkeiten wurden liebenswürdigerweise von Herrn Geheimrat Wallach selbst bestimmt.

Praktischer Teil.

1-Tetrahydro-p-acetyltoluol aus β-Terpineol.



Die Oxydation von β-Terpineol[1]) wurde mit der berechneten Menge kalter wässriger Permanganatlösung vorgenommen, sodaß auf 3 Moleküle Terpineol 2 Moleküle Kaliumpermanganat kamen. (Auf 100 Gramm Terpineol 68,5 Gramm $KMnO_4$ und 2,3 Liter Wasser.) Das β-Terpineol wurde geschmolzen und mit der 3% Permanganatlösung solange durchgeschüttelt, bis die Farbe des Permanganats verschwunden und die Lösung wieder dünnflüssig war. (Dauer der Oxydation etwa 15—20 Minuten.) Darauf wurde das unangegriffene Öl, etwa 30—50% des angewandten Terpineols, mit Wasserdampf abdestilliert.

---

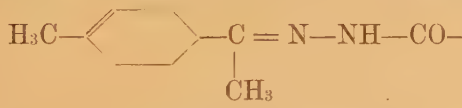
1) Helle und Stephan: Ber. **35**. S. 2147. Wallach: Annal. **324**. S. 87. O. Rabn: Dissert. Göttingen 1902.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde von den ausgeschiedenen Manganoxyden durch eine Pukallsche Tonzelle heiß abgesogen; der dabei zurückbleibende Manganschlamm wurde dann solange mit Wasser ausgekocht, bis die ebenfalls heiß filtrierte Lösung nahezu farblos war. Dann wurden die ganzen gelbbraun gefärbten wässrigen Filtrate unter Durchleiten von Kohlendioxyd, um das bei der Oxydation entstandene freie Alkali einigermaßen zu neutralisieren, soweit als möglich eingedampft. Der Rückstand, ein zäher schwarzbrauner Syrup, wurde mit absolutem Alkohol so oft ausgezogen, bis das zurückbleibende anorganische Salzgemisch farblos war. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der dickflüssige braune Rückstand, der das 1.8.9.-Trioxyterpan enthält, in der doppelten Gewichtsmenge Wasser gelöst und dann mit der theoretischen Menge Chromsäureanhydrid, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, oxydiert. Zur Oxydation von einem Mol. Trioxyterpan gebraucht man drei Atome Sauerstoff, also zwei Moleküle Chromsäureanhydrid. (Auf ein Gramm Trioxyterpan wurden 1,06 gr CrO_3, 2 ccm H_2O und 4 ccm verdünnte H_2SO_4 (1 : 5) angewendet.)

Man läßt dabei zweckmäßig zu der wässrigen Lösung von Trioxyterpan, die sich in einem Kolben mit Rückflußkühler befindet, die schwefelsaure Chromsäurelösung durch einen Tropftrichter in dünnen Strahlen zufließen. Die rote Farbe der Chromsäure schlägt dabei sofort in dunkelgrün um und das Reaktionsgemisch erhitzt sich unter heftiger Entwicklung von CO_2 zum Sieden. Durch die noch heiße Lösung leitet man dann direkt Wasserdampf, mit dem das Keton Tetrahydro-p-acetyltoluol als ein gelbliches Öl von intensivem etwas

süßlichen Geruche übergeht. Nach der Reinigung durch Destillation im Vakuum riecht es weniger stark und ist auch schwächer gefärbt, aber immer noch etwas gelblich. Die Ausbeute betrug etwa 35—45% des angewandten Trioxyterpansyrups. Wurden größere Mengen auf einmal mit Chromsäureanhydrid oxydiert, so verharzte erheblich mehr als im kleinen und die Ausbeute an Keton war dann verhältnismäßig geringer, als wenn die zweite Oxydation in kleinen Anteilen vorgenommen wurde.

Semicarbazon des Tetrahydro-p-acetyltoluols.



Der Schmelzpunkt des Semicarbazons wurde an einem frisch dargestellten Präparat kontrolliert und zu 160—161° gefunden.

Stephan und Helle gaben als Schmelzpunkt an etwas über 160° [1]).

Beim Auswaschen in den Äther gegangene Anteile schmolzen bei 160°.

Oxyketon $C_9H_{16}O_2$ aus Tetrahydro-p-acetyltoluol.

Durch 6—8 Wochen langes Schütteln mit 4%iger Schwefelsäure gelang es an das Tetrahydro-p-acetyltoluol Wasser anzulagern, wobei das Oxyketon $C_9H_{16}O_2$ entstand.

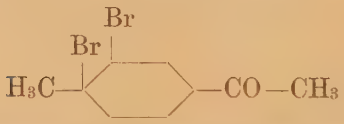
1) Ber. **35**. S. 2147.

Nachdem fast alles Öl in Lösung gegangen war, wurde die schwefelsaure Lösung vorsichtig neutralisiert und dann mit Soda schwach alkalisch gemacht. Darauf wurde das nicht umgesetzte Keton mit Wasserdampf abdestilliert und aus dem Kolbenrückstand das Oxyketon durch mehrfaches Ausziehen mit Essigester gewonnen. Aus dem Oxyketon wurde dann das Semicarbazon dargestellt, das aus Alkohol umkristallisiert bei 197—198° schmolz[1]). Eine Analyse gab folgende Werte:

Analyse: 0,2098 gr Substanz gaben 0,4320 gr CO_2 und 0,1704 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{19}O_2N_3$: 56.29% C, 8,98% H;
Gefunden: 56,16% C, 9,09 „

Tetrahydro-p-acetyltoluoldibromid.



15 gr Tetrahydro-p-acetyltoluol wurden in dem sechsfachen Volumen Eisessig gelöst und zu der Lösung, die durch Eis gekühlt wurde, in der üblichen Weise die berechnete Menge Brom (ein Molekül) = 17,33 gr langsam zugetropft.

Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen, dabei schied sich ein schwerflüssiges Öl aus, das nach einigen Stunden zum Teil kristallinisch wurde. Die Kristalle wurden durch Abpressen auf Ton von der an-

1) O. Rahn, Dissert. Göttingen 1902 S. 14 gibt an: 197 bis 198°. Stephan und Helle: Ber. 35. S. 2147: 195—196°.

haftenden Flüssigkeit befreit und aus mit Wasser verdünntem Methylalkohol umkristallisiert. F.P. 61°.

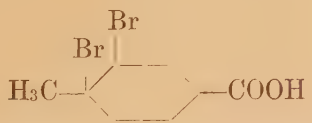
Brombestimmung:

0,2121 gr. Substanz gaben 0,2675 gr AgBr.
Berechnet für $C_9H_{14}OBr_2$: 53,65 % Br.
Gefunden: 53,67 „

Aus dem Ton wurden durch Ausziehen mit Äther im Extraktionsapparat die flüssigen Reaktionsprodukte wiedergewonnen und zur Reinigung mit Wasserdampf destilliert, es ging ein bromhaltiges Keton über, dessen Semicarbazon sich beim Schmelzen zersetzte. Das Öl wurde bei neuen Bromierungen mit verwendet.

Versuche, in dem Dibromid Brom gegen Hydroxyl auszutauschen, durch Umsetzen mit Silberacetat, Natriummethylat oder durch Schütteln mit wässrigem Kali führten meistenteils zu bromhaltigen Ketonen, deren Semicarbazone unter Zersetzung schmolzen. Sie wurden nicht genauer untersucht.

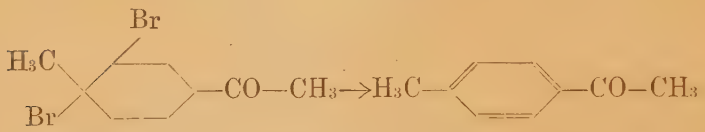
Säure $C_7H_{11}Br_2CO_2H$ aus Tetrahydro-p-acetyltoluoldibromid.



Durch vorsichtige Oxydation des Dibromids mit Natriumhypobromit (Bromlauge) konnte die Acetylgruppe aboxydiert werden. Es gelang aber nicht, die entstandene Säure rein zu erhalten, weil sie sich außerordentlich leicht zersetzte. Sie wurde beim Erhitzen bei 138° weich und schmolz dann zwischen 145 und

155° unter Zersetzung. Eine Brombestimmung lieferte, weil die Säure nicht rein war, falsche Werte.

Überführung von Tetrahydro-p-acetyltoluoldibromid in p-Acetyltoluol.



Tetrahydro-p-acetyltoluol wurde in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Brom langsam bromiert und dann die Lösung solange am Rückflußkühler gekocht, als noch Bromwasserstoff entwich. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat neutralisiert und das Öl noch einmal mit Wasserdampf abgeblasen.

Um das p-Acetyltoluol von allen ungesättigten Produkten zu befreien, wurde es dann solange mit verdünnter Permanganatlösung behandelt, bis die rote Farbe des Permanganats längere Zeit bestehen blieb; dann wurde wieder mit Wasserdampf destilliert, das Öl getrocknet und zur Indentifizierung in der unten für Hexahydro-p-acetyltoluol angegebenen Weise in das Oxim übergeführt, das nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 88—89° schmolz[1]).

Die Ausbeute war bei diesem Versuch ganz außerordentlich schlecht, weil ein großer Teil des Dibromids beim Kochen in Eisessig verharzte und außerdem viel Tetrahydro-p-acetyltoluol zurückgebildet wurde, von dem das p-Acetyltoluol durch mehrfache Oxydation mit Permanganat befreit werden mußte.

1) Wallach gibt Annal. **324** S. 87 an: Smp. 88—89°.

Hexahydro-p-acetyltoluol durch Reduktion von $C_9H_{14}O$ Tetrahydro-p-acetyltoluol.

40 gr Tetrahydro-p-acetyltoluol wurden mit Wasserdampf frisch destilliert und das Destillat in einer Ente mit 10 ccm einprozentiger Gummi arabicum- und 10 ccm einprozentiger Palladiumchlorürlösung (ohne Anwendung eines Lösungsmittels für das Keton)[1] unter Zufuhr von Wasserstoff solange geschüttelt, bis nichts mehr absorbiert wurde. Darauf wurde mit Wasserdampf destilliert und die Reduktion und Dampfdestillation so oft wiederholt, bis eine Probe des Öles stark verdünnte Permanganatlösung nicht mehr entfärbte. Das Keton wurde aus dem Destillat ausgeäthert und zur Reinigung im Vacuum destilliert.

Hexahydro-p-acetyltoluoloxim $C_9H_{16}NOH$.

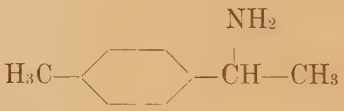
15 gr Hydroxylaminchlorhydrat (die doppelte theoretisch erforderliche Menge) wurden in 15 ccm Wasser gelöst und mit einer methylalkoholischen Lösung von 5,3 gr Na zusammengebracht. Das ausgeschiedene Kochsalz wurde abfiltriert und die so erhaltene Lösung von freiem Hydroxylamin in Methylalkohol mit 15 gr Hexahydro-p-acetyltoluol einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Der Methylalkohol wurde dann abdestilliert und der ölige Rück-

1) Wallach, Annalen **381** S. 90 und Annal. **374** S. 206.

stand in Äther aufgenommen und filtriert. Beim Verdunsten des Äthers schied sich das Oxim in schönen Kristallen aus, die nach dem Umkristallisieren aus mit Wasser verdünntem Methylalkohol bei 58—59° schmolzen.

Die Ausbeute an Oxim entsprach der Menge des angewandten Ketons.

Reduktion des Oxims zur Base $C_9H_{17}NH_2$.



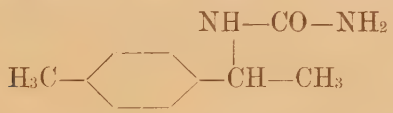
Die Reduktion des Oxims zur Base wurde in alkoholischer Lösung mit der 3 bis 4fachen theoretisch erforderlichen Menge Natrium vorgenommen. Der zur Reduktion nötige absolute Alkohol wurde durch längeres Kochen von käuflichem absoluten Alkohol mit 2—4 Prozent seines Gewichtes an Calciumspänen am Rückflußkühler möglichst wasserfrei gemacht; dann wurde er unter sorgfältigem Abschluß von Wasser mit Anwendung eines Dephlegmators abdestilliert.

12,6 gr trocknes Hexahydro-p-acetyltoluoloxim wurden in 450 gr wasserfreiem Alkohol gelöst und allmählich 35 gr Natrium in kleinen Stücken eingetragen. Nach Beendigung der Reduktion wurde mit Wasserdampf destilliert und das gebildete Amin in den Vorlagen an Salzsäure gebunden. Der zuerst übergehende wässrige Alkohol wurde ebenfalls angesäuert und unter Anwendung eines Dephlegmators von der wässrigen Lösung des Aminchlorhydrates abdestilliert.

Das saure wässrige Destillat wurde zur Entfernung nicht an Säure gebundener Anteile einmal mit Äther

ausgezogen und dann mit dem Rückstand des alkoholischen Destillates zusammen eingedampft. Der Rückstand, eine braune Salzmasse, wurde in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst, das Amin durch Zusatz von Kali frei gemacht und in Äther aufgenommen. Der Ätherauszug wurde mit Kali getrocknet und die Base nach dem Abdestillieren des Äthers im Vacuum destilliert. Sie ist eine farblose Flüssigkeit mit dem charakteristischen Amingeruch und zieht aus der Luft stark CO_2 an. Siedepunkt unter 12 mm Druck 73—74°, bei Atmosphärendruck 193—194°.

Harnstoff der Base $C_9H_{17}NH_2$.



Das ungereinigte Chlorhydrat der Base wurde in wenig Wasser gelöst und mit mindestens der theoretischen Menge Kaliumcyanatlösung versetzt, mit Essigsäure schwach angesäuert und aufgekocht. Es trat dann Trübung und Abscheidung des Harnstoffes ein, der nach einigem Stehen fest wurde. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol und dann aus Essigester schmolz er bei 175°. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol Smp. 180—181° [1].

Analyse: 0,2452 gr Harnstoff gaben 0,5844 gr CO_2 und 0,2477 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{20}ON_2$:	65,15 % C	10,95 % H
Gefunden:	65,00 „	11,30 „

1) F. Ritter: Dissert. Göttingen 1911 S. 63 gibt an 181°.

Phenylthioharnstoff der Base $C_9H_{17}NH_2$.

Äquimolekulare Mengen der trocknen Base und Phenylsenföl wurden zusammengebracht, dabei trat starke Erwärmung ein und die Masse wurde zähglasig. Durch Waschen mit Ligroin konnte der Phenylthioharnstoff zum Kristallisieren gebracht werden, und zeigte nach dem Umkristallisieren aus mit Wasser verdünntem Methylalkohol dem Schmelzpunkt 98°.

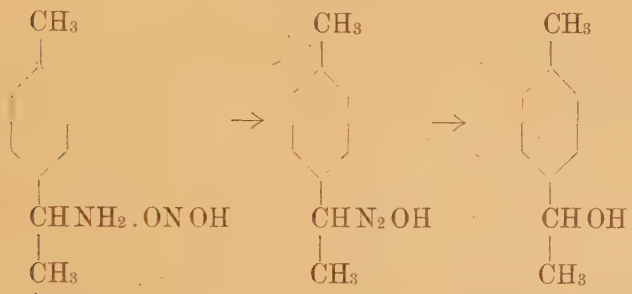
Analyse: 0,2091 gr Substanz gaben 0,5316 gr CO_2 und 0,1652 gr H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{24}SN_2$: 69,50% C 8,76%
Gefunden: 69,34 „ 8,84 „

Chlorhydrat der Base $C_9H_{17}NH_2$.

Um das Aminchlorhydrat rein zu erhalten, wurde das freie Amin in Äther aufgenommen und die Lösung mit Kali getrocknet. Dann wurde bis zur Sättigung trocknes Salzsäuregas eingeleitet; dabei fiel das Chlorhydrat als voluminöse weiße Masse aus, wurde abfiltriert und, weil es in Äther praktisch unlöslich war, mit etwas Äther nachgewaschen. Zur Befreiung von Äther und anhaftender Salzsäure wurde es dann einige Stunden im evakuierten Exsikkator über festem Kali aufbewahrt.

Umsetzung des Aminchlorhydrates mit salpetriger Säure.



10 gr trocknes salzsäurefreies Aminchlorhydrat wurden in wenig Wasser gelöst und mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von einem Molekül = 5,8 gr Natriumnitrit versetzt[1]), dann wurde durch den Rückflußkühler tropfenweise verdünnte Essigsäure hinzugefügt, um die Zersetzung des gebildeten Aminnitrits einzuleiten. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich dabei sehr stark und entwickelte stürmisch Stickstoff. Als die Heftigkeit der Reaktion nachgelassen hatte, wurde das ganze noch eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, um die Reaktion vollständig zu Ende zu führen. Dann wurde das gebildete Öl mit Wasserdampf abgeblasen und zur Zerstörung der Salpetrigsäureester mit 33 % iger Kalilauge ein bis zwei Stunden gekocht und von neuem mit Wasserdampf destilliert. Das übergegangene Öl wurde abgehoben mit geschmolzener Pottasche getrocknet und fraktioniert.

Fraktion I: Von 160—180° enthielt den bei der Reaktion entstandenen Kohlenwasserstoff.

---

1) Wallach, Annal. 362 S. 177 (Fenchylamin).

Fraktion II: Von 180—200° enthielt die Hauptmenge des gebildeten Alkohols.

Fraktion III: Von 200—220° bildete den Nachlauf und bestand aus nur wenig Alkohol.

Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, die als zweite Fraktion von 180—200° übergegangen war, wurde vorsichtig mit der theoretisch erforderlichen Menge Chromsäureanhydrid in verdünnter Schwefelsäure oxydiert, das Gemisch auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt und dann das gebildete Keton mit Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat wurde mit Semicarbazidlösung versetzt und das gebildete Semicarbazon aus Methylalkohol umkristallisiert; es zeigte den Schmelzpunkt 158—159°. Eine Mischprobe mit dem Semicarbazon des Hexahydro-p-acetyltoluols vom Schmelzpunkt 159°[1]) zeigte keine Schmelzpunktsdepression. Die zweite Kristallisation aus der abgekühlten Mutterlauge schmolz bei 158°. Das Semicarbazon aus den zusammen ebenso verarbeiteten Fraktionen I und III hatte den Schmelzpunkt 157—158° und zeigte bei einer Mischprobe auch keine Depression.

Darstellung von Terpinen durch Wasseranlagerung an α-Terpineole.

Das betreffende Terpineol wurde mit der 500fachen Menge 5%iger verdünnter Schwefelsäure[2]) 4—6 Tage lang auf der Schüttelmaschine bis zum vollkommenen

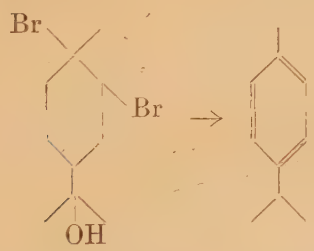
1) Wallach: Annal. 381 S. 91.
2) A. Blumann: Dissert. Göttingen 1907 S. 32.

Verschwinden des Öles kräftig durchgeschüttelt. Darauf wurde das Reaktionsprodukt mit der berechneten Menge Kali neutralisiert, und mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Wenn noch etwas Öl vorhanden war, wurde es entweder durch kurze Wasserdampfdestillation entfernt, oder die alkalische Lösung einmal mit möglichst wenig Äther ausgezogen.

Das Terpin wurde dann durch mehrfaches (3—4 mal) Ausziehen mit Essigester gewonnen, und das nach dem Abdestillieren des Essigesters zurückbleibende dicke Öl durch Verdunstenlassen der letzten Reste des Essigesters im evakuierten Exsikkator zur Kristallisation gebracht.

Durch Umkristallisieren aus Wasser konnten alle untersuchten Terpine gereinigt werden.

Überführung von α-Terpineoldibromiden in aromatische Kohlenwasserstoffe.



Das betreffende Terpineol wurde in der 4—6 fachen Menge Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Brom (einem Molekül) langsam bromiert. Die Lösung des α-Terpineoldibromids in Eisessig wurde dann am Rückflußkühler solange gekocht, bis keine Bromwasserstoffnebel mehr entwichen, was meistens in 6—10 Stunden

erreicht war [1]). Durch das Reaktionsprodukt wurde dann solange Wasserdampf geleitet, als noch Öl überging, das leichter war als Wasser. Das so erhaltene essigsaure Destillat wurde neutralisiert und mit Soda schwach alkalisch gemacht und noch einmal Wasserdampf durchgeleitet. Das neutrale Destillat wurde dann, um das Öl von ungesättigten Anteilen zu befreien, solange mit stark verdünnter kalter Permanganatlösung behandelt, bis diese nicht mehr entfärbt wurde, und die Farbe des Permanganats etwa 2 Minuten bestehen blieb.

Das Öl wurde dann noch einmal mit Wasserdampf abdestilliert, abgehoben und direkt zweimal über Natrium rektifiziert.

Niederes homologes α-Terpineol $C_9H_{15}OH$ durch Reduktion von Tetrahydro-p-acetyl-toluol.

33,3 gr Keton wurden in 500 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 45 gr Natrium, das nach und nach in kleinen Stücken zugegeben wurde, reduziert [2]).

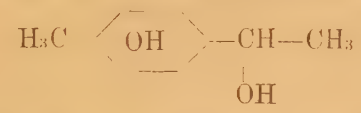
Aus dem Reaktionsprodukt wurde der entstandene Alkohol mit Wasserdampf abdestilliert und nach dem Trocknen mit Pottasche im Vakuum rektifiziert. Siedepunkt unter 8 mm Druck 89—92°. Ausbeute 27,5 gr.

1) A. Hallstein, Dissert. Göttingen 1913 S. 8.

2) Wallach, Annal. **324** S. 93 und O. Rahn, Dissert. Göttingen 1902 S. 21.

Niederes homologes Terpin $C_9H_{16}(OH)_2$ aus niederem homologen α-Terpineol.

Durch Schütteln mit 5%iger verdünnter Schwefelsäure konnte nach der oben angegebenen Weise aus dem Terpineol das zugehörige Terpin erhalten werden.



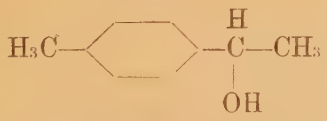
Es kristallisiert, wie aus der Analyse hervorgeht, ohne Kristallwasser.

Schmelzpunkt nach vorherigem Erweichen 94—95°.

Analyse: 0,2202 gr Substanz gaben 0,5499 gr CO_2 und 0,2260 gr H_2O.

Berechnet für $C_9H_{18}O_2$:	68,29% C	11,47% H.
Gefunden:	68,11 „	11,48 „

Niederes homologes p.Menthanol(8) durch Reduktion von niederem homologen α-Terpineol $C_9H_{15}OH$.



Das niedere homologe α-Terpineol wurde frisch mit Wasserdampf destilliert und dann ohne Lösungsmittel mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff in (Wasser suspendiert) nach Skita reduziert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr gleichmäßig, aber nicht besonders schnell und war in anderthalb Tagen beendet. Das vollkommen gesättigte Öl wurde mit Wasserdampf abgeblasen, getrocknet und durch Destillation im Vakuum gereinigt.

Eigenschaften:

Siedepunkt: 203—205° (204°).
Dichte = 0,9110 bei 17° α_D = 43°.
n_D = 1,46405 bei 17°.
Molekularrefraktion:
Berechnet für $C_9H_{17}OH$: M = 42,95.
Gefunden: M = 43,01.

Paraäthyltoluol aus $C_9H_{15}OBr_2$.

Das niedere homologe Terpineol $C_9H_{15}OH$ wurde bromiert und durch Kochen in Eisessig in der oben angegebenen Weise in den Benzolkohlenwasserstoff übergeführt.

Eigenschaften:

Siedepunkt angegeben[1]): 161—162°.
gefunden: 161—162°.
Dichte angegeben[2]): 0,8652 bei 21°.
gefunden: 0,862 bei 22°.
n_D = 1,4918 bei 22°.
Molekularrefraktion:
Berechnet für C_9H_{12}: M = 40,24.
Gefunden: M = 40,37.

1) Jannasch und Dieckmann, Ber. 7 S. 1513 und R. Schiff, Annal. 220 S. 93.
2) Ebenda.

α-Terpineol aus Tetrahydro-p-acetyltoluol.

Tetrahydro-p-acetyltoluol wurde in der üblichen Weise nach Grignard mit Magnesiumjodmethyl umgesetzt. Aus 2,7 gr Magnesium, 15,5 gr Jodmethyl und 40 ccm absolutem Äther wurde die eineinhalbfache theoretisch erforderliche Menge Magnesiumjodmethyl hergestellt und eine trockene Lösung von 10 gr Tetrahydro-p-acetyltoluol im gleichen Volumen Äther langsam hinzugetropft. Nach dem Ende der Hauptreaktion wurde das Gemisch noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und dann vorsichtig durch Zugeben von Eiswasser zerlegt. Der Äther wurde abdestilliert und darauf das entstandene α-Terpineol mit Wasserdampf abgeblasen. Nach dem Trocknen mit geschmolzener Pottasche ging es beim Rectifizieren konstant bei 218° über, und erstarrte beim Impfen mit einem Kriställchen α-Terpineol [1]).

Überführung des α-Terpineols in Terpinhydrat.

Das synthetisch erhaltene α-Terpineol konnte durch Schütteln mit 4% iger Schwefelsäure leicht in Cisterpin (Terpinhydrat) vom Schmelzpunkte 116—117° übergeführt werden [2]).

1) Über die Eigenschaften des Terpineols siehe Wallach: Annal. 275 S. 103 und 109.

2) Über Terpinhydrat siehe Wallach: Annal. 230 S. 247—249.

Höheres homologes α-Terpineol $C_{11}H_{19}OH$ aus Tetrahydro-p-acetyltoluol.

25 gr Keton wurden in der bekannten Weise mit Magnesiumjodäthyl (46.5 gr Äthyljodid und 6,75 gr Magnesium in 100 ccm absolutem Äther) umgesetzt. nach Beendigung der Reaktion Eiswasser zugegeben und vorsichtig mit Wasserdampf destilliert. Das Öl wurde mit Pottasche getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Dabei ging es bis auf etwas Vorlauf, der aus unverändertem Keton bestand, unter 12 mm Druck fast konstant bei 112° über.

Eigenschaften des homologen α-Terpineols.

Siedepunkt 235—237°; $d_{20} = 0{,}9390$

$\alpha_{20} = -\ 39°25'$; $n_{D20} = 1{,}4850$.

Molekularrefraktion.

Berechnet für $C_{11}H_{19}OH$: M = 51,76
Gefunden M = 51,28.

Analysen:

I. 0,2337 gr Substanz gaben

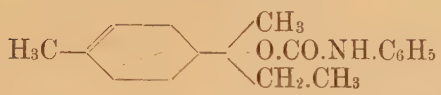
0,6682 gr CO_2 und 0,2534 gr H_2O.

II. 0,2017 gr Substanz gaben

0,5764 gr CO_2 und 0,2184 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{19}OH$:	78,50 % C	11,99 % H
Gefunden I:	77,97 „	12,13 „
Gefunden II:	77,94 „	12,12 „

Phenylurethan des homologen α-Terpineols $C_{11}H_{19}OH$.

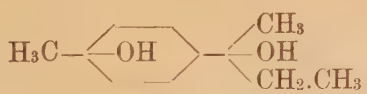


Das Phenylurethan entsteht beim Zusammenbringen äquimolekularer Mengen von Phenylisocyanat und vollkommen trocknem homologen α-Terpineol. (Auf 4,4 gr Terpineol 3,12 gr Phenylisocyanat.)

Es scheidet sich in den gut verschlossenen Gefäßen nach einer Woche fest und kristallinisch ab. Von dem mitausgeschiedenen Diphenylharnstoff und nicht verbrauchtem Isocyanat wurde es durch Lösen in wenig Benzol mit einem Zusatz von etwas Ligroin befreit. Vom Ungelösten wurde abfiltriert und nach dem Verdunsten des Benzols aus mit Wasser verdünntem Methylalkohol umkristallisiert.

Das Phenylurethan wurde beim Erhitzen weich bei 115° und schmolz dann unter Braunfärbung zwischen 150 und 160°.

Homologes Terpin $C_{11}H_{20}(OH)_2$ aus homologem α-Terpineol.



An homologes α-Terpineol wurde in der oben angegebenen Weise durch Schütteln mit 5 %iger Schwefelsäure Wasser angelagert.

Zur Reinigung wurde das entstandene homologe

Terpin in heißem Wasser gelöst, filtriert und dann die Lösung bis zur Trübung auf dem Wasserbade vorsichtig eingeengt. Beim Abkühlen und langsamen Verdunstenlassen des Wassers kristallisierte es in kurzen glänzenden Nadeln aus und wurde durch Abpressen auf Ton getrocknet. Smp. 65—67°. Bei weiterem schnellen Erhitzen bis auf 130° wird kein Wasser abgespalten. Das Terpin kristallisiert also, wie auch die Analyse ergab, ohne Kristallwasser.

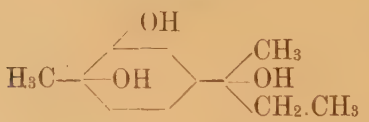
Analyse:

0,2172 gr Substanz gaben

0,5645 gr CO_2 und 0,2308 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{22}O_2$:	70,90 % C	11,91 % H.
Gefunden:	70,88 „	11,89 „

Oxydation des homologen α-Terpineols mit Permanganat.



15 gr Terpineol wurden mit der berechneten Menge = 165 ccm 3%iger Permanganatlösung geschüttelt, dabei trat bald Erwärmung und Abscheidung von Manganoxyden ein. Durch das Reaktionsprodukt wurde dann Wasserdampf geleitet, um das unangegriffene Terpineol zurück zu gewinnen. Die weitere Verarbeitung erfolgte dann genau so wie es oben bei der Oxydation von β-Terpineol angegeben ist. Der Rückstand des Alkoholauszuges wurde im Hochvakuum

destilliert, dabei ging das gebildete homologe 1.2.8-Trioxymenthan unter 5 mm Druck etwa zwischen 140—150° über.

Es bildete eine etwas gelblich gefärbte zähe Flüssigkeit, die nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

Eine Analyse des unreinen Produktes ergab aus 0,2259 gr Substanz:

0,5460 gr CO_2 und 0,1905 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{22}O_3$: 65,29 % C und 10,97 % H.

Gefunden: 65,92 „ 9,44 „

Homologes Menthanol(8) durch Reduktion von $C_{11}H_{19}OH$ = Homo-α-Terpineol.

Das homologe α-Terpineol wurde wie gewöhnliches α-Terpineol [1]) ohne Lösungsmittel mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff nach Skita reduziert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr gleichmäßig, aber nicht besonders schnell und war in zehn Stunden quantitativ vor sich gegangen. Das Öl wurde mit Wasserdampf abgeblasen, getrocknet und im Vakuum destilliert. Sdp. bei 15 mm 106—108°.

Eigenschaften:

Sdp. 223—225°; d_{19} = 0,9115; n_D = 1,4683.

Molekularrefraktion:

Berechnet für $C_{11}H_{21}OH$: M = 52,15.

Gefunden: M = 51,88.

1) Wallach: Annal. 381 S. 55.

Analyse:

0,2208 gr. Substanz gaben:
0,6307 gr CO_2 und 0,2594 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{22}O$:	77,56 % C	13,03 % H.
Gefunden:	77,90 „	13,15 „

Phenylurethan des homologen Menthanols (8).

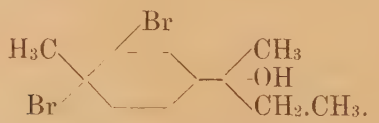
Äquimolekulare Mengen des Menthanols und Phenylisocyanat wurden zusammengebracht und in gut verschlossenem Gefäß sich selbst überlassen. Nach etwa 14 Tagen war die Masse kristallinisch geworden. Die Kristalle wurden durch Lösen in Benzol gereinigt und aus Methylalkohol umkristallisiert.

Smp. unscharf 115—120°C. Weich bei 95°.

(Auf 2 gr Menthanol 1,4 gr Phenylisocyanat).

Homologes Pinol aus homologem α-Terpineoldibromid.

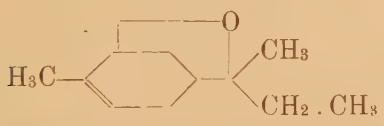
Homologes α-Terpineoldibromid.



Homologes α-Terpineol wurde in der vierfachen Menge Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Brom unter Eiskühlung bromiert. (Auf 10 gr Terpineol 3,15 ccm Brom.)

Das Reaktionsprodukt wurde in Eiswasser gegossen und das ausgeschiedene schwere Öl zur Entfernung der Essigsäure mit Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen. Das Dibromid blieb gerade wie das des gewöhnlichen α-Terpineols flüssig.

Homologes Pinol.



Das von Säure befreite Dibromid wurde dann mit Natriumäthylat einige Zeit am Rückflußkühler gekocht [1]); dann wurde durch die Lösung vorsichtig Wasserdampf geleitet. (Auf je 10 gr Terpineol wurden 3,5 –4 gr Natrium in 40 bis 50 ccm absolutem Alkohol angewendet.)

Zuerst ging dabei der Äthylalkohol über, der schon viel Pinol gelöst enthält; er wurde deshalb besonders aufgefangen und aus ihm das Pinol durch vorsichtiges Destillieren mit einem Dephlegmator gewonnen. Es wurde dann so lange mit Wasserdampf weiter destilliert, als das übergehende Öl leichter war wie Wasser.

Das Pinol wurde abgehoben, mit Kali getrocknet und dann im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt des erhaltenen Öls war nicht konstant und die Ausbeute an leichtem Öl ziemlich schlecht. Der Geruch des destillierten Pinols war dem des gewöhnlichen Pinols sehr ähnlich.

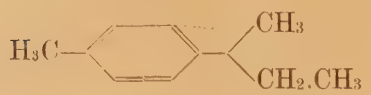
1) Wallach: Annal. 277 S. 113.

Daß in der Verbindung ein oxydartig gebundenes Sauerstoffatom vorhanden war, konnte durch die Darstellung einer Ferricyanwasserstoffdoppelverbindung gezeigt werden[1]). Zu diesem Zweck wurde ein Teil rotes Blutlaugensalz in drei Teilen Wasser gelöst, mit neun Teilen 20%iger Salzsäure versetzt und die Lösung mit zwei Teilen homologem Pinol durchgeschüttelt. Die Verbindung schied sich dabei in etwas gelblichen Flocken fest aus und konnte abfiltriert werden. Durch Soda ließ sie sich leicht wieder zerlegen und das so rückgebildete Pinol wurde durch Wasserdampf abdestilliert, abgehoben, getrocknet und im Vakuum rektifiziert. Sdp. bei 12 mm 78—88°.

Das homologe Pinol war aber auch so nicht rein zu erhalten. Die Analysen lieferten zu hohe Werte für Kohlenstoff, weil das Pinol sehr leicht in einen aromatischen Kohlenwasserstoff überging, der von ihm durch Destillation nicht zu trennen war. Durch den Geruch und die Ferricyanwasserstoffverbindung ist es aber sehr wahrscheinlich gemacht, daß ein Pinol in dem Gemisch vorhanden war.

Homologes Cymol $C_{11}H_{16}$

a) aus homologem Pinol.



Das unreine Pinol wurde mit verdünnter Schwefelsäure (1:2) erhitzt, und durch die heiße Lösung Wasser-

1) Baeyer und Villiger: Ber. **34** S. 2691.

dampf geleitet. Es ging ein Öl über, das den charakteristischen Cymolgeruch hatte. Um es von ungesättigten Anteilen zu befreien, wurde es in der Kälte so lange mit verdünnter Permanganatlösung behandelt, bis deren Farbe ein bis zwei Minuten unverändert bestehen blieb. Darauf wurde wieder mit Wasserdampf destilliert, das übergegangene Öl abgehoben, und über Natrium destilliert. Siedepunkt: 195—198°.

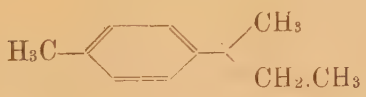
Analyse:

0,2168 gr Substanz gaben:

0,7082 gr CO_2 und 0,2194 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}$:	89,11 % C	10,89 % H.
Gefunden:	89,09 „	11,32 „

b) direkt aus homologem α-Terpineoldibromid.



8 gr homologes α-Terpineol wurden mit 8 gr Brom = 2,6 ccm in der Kälte bromiert.

Durch längeres Kochen der Lösung wurde dann Bromwasserstoff und Wasser abgespalten und das Reaktionsprodukt so wie oben angegeben weiter behandelt. Ausbeute am homologem Cymol 5,6 gr.

Eigenschaften:

Siedepunkt 196—197°:

$d_{19} = 0{,}8640$ $n_D = 1{,}4917$.

Molekularrefraktion:

Berechnet für $C_{11}H_{16}$: M = 49,65

Gefunden : M = 49,67.

Analyse:

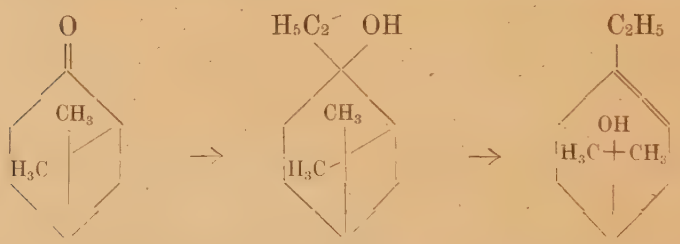
0,2060 gr Substanz gaben:

0,6716 gr CO_2 und 0,1973 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}$: 89,11 % C 10,89 % H

Gefunden : 88,91 „ 10,72 „

Homologes α-Terpineol $C_{11}H_{19}OH$ aus Nopinon.



Bei der Darstellung ergaben sich dadurch Schwierigkeiten, daß genauere Arbeitsvorschriften nur für Homonopinol und seine Umwandlung vorlagen[1]), beim Arbeiten mit Äthyljodid und Äthylnopinol die Reaktionen aber schon so viel langsamer gingen, daß die gegebenen Zeitangaben für die Reaktionsdauer hierfür nicht stimmen und deshalb neu ausprobiert werden mußten.

Die Grignardreaktion mußte statt zwei bis dreimal wie beim Homonopinol hier 4—5 mal wiederholt werden,

1) A. Blumann: Dissert. Göttingen 1907 S. 28 und 32 und Wallach: Annal. **360** S. 88—89.

da sich immer nur ein kleiner Teil des Nopinons zu festem Äthylnopinol umsetzte, und daher anfangs die Ausbeuten sehr schlecht waren. Die Umlagerung mit verdünnter Schwefelsäure dauerte etwa 8—10 mal so lange als beim Homonopinol.

Durch ziemlich zeitraubende Versuche mußte genau der Zeitpunkt abgepaßt werden, an dem wohl schon alles Äthylnopinol umgelagert, aber durch Addition von Wasser an die Äthylenbindung des Homoterpineols möglichst wenig Homoterpin gebildet war.

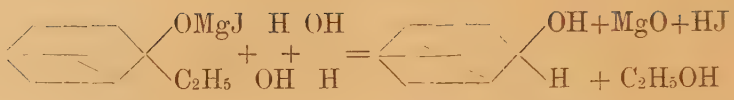
Einmal wurde auch ein Endprodukt erhalten, das 15 % Jod enthielt und jedenfalls durch irgendwelche Nebenreaktion bei der Grignard-Reaktion entstanden war. Vielleicht hatte sich Jod an die Äthylenbindung des schon dabei entstandenen Terpineols angelagert.

Merkwürdig war auch, daß das homologe Terpineol sich trotz der Reinigung durch Wasserdampf- und Vakuumdestillation bei der Destillation unter Atmosphärendruck unter Wasserabspaltung teilweise zersetzte, es enthielt jedenfalls noch irgendwelche Verunreinigungen, die diese Zersetzung herbeiführten.

Trotz aller Versuche gelang es aber nicht, ein vollkommen reines Produkt zu erhalten. Das hat wahrscheinlich seinen Grund darin, daß, wie das Wallach schon beim Propylnopinol bemerkte[1]), bei der Grignardreaktion das Zwischenprodukt durch Wasser anormal zerlegt wird, wie es sich durch folgende Gleichung ausdrücken läßt.

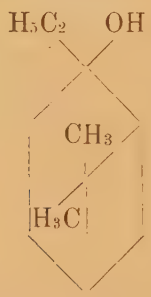
---

1) Wallach: Annal. **357** S. 63.



Das auf diese Weise entstandene Nopinol mengt sich dem Äthylnopinol bei, kann von ihm auf einfache Weise nicht getrennt werden und verunreinigt deshalb auch nachher noch das Homo-Terpineol.

Äthylnopinol aus Nopinon.



Vollkommen reines trockenes Nopinon wurde in der üblichen Weise mit der anderthalbfachen theoretisch erforderlichen Menge Magnesiumjodäthyl umgesetzt. (Auf 10 gr Nopinon 18,6 gr Jodäthyl, 2.7 gr Magnesiumspäne und 40 ccm absoluter Äther.)

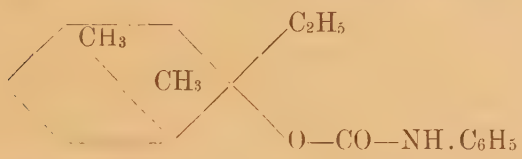
Dann wurde das Reaktionsprodukt mit Eiswasser zerlegt und Wasserdampf hindurchgeleitet; das übergegangene Öl abgehoben und mit Pottasche getrocknet.

Das wäßrige Destillat wurde mit Äther ausgezogen, der Äther ebenfalls getrocknet und das nach dem Abdestillieren zurückbleibende Öl mit der Hauptmenge zusammen im Vakuum fraktioniert. Die höchstsiedende Fraktion, die unter 12 mm Druck von 98—103° überging, kristallisierte beim Abkühlen in einer Kältemischung

teilweise. Die Kristalle wurden durch scharfes Absaugen von der anhaftenden Flüssigkeit befreit und die flüssigen Anteile zusammen mit den niedriger siedenden Fraktionen wieder mit Magnesiumjodäthyl in Reaktion gebracht.

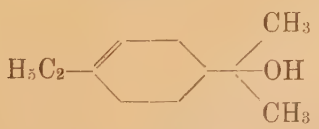
Nach vier- bis fünfmaligem Umsetzen waren so etwa 60—70 % des angewandten Nopinons in kristallisiertes Äthylnopinol übergeführt. Die dann noch flüssigen Anteile wurden durch Umsetzen mit Eisessig-Bromwasserstoff auf Homodipentendibromhydrat verarbeitet.

Phenylurethan des Äthylnopinols.



Das Phenylurethan wurde in der oben angegebenen Weise durch Zusammenbringen von 2 gr Äthylnopinol mit 1,41 gr Phenylisocyanat dargestellt. Die nach längerem Stehen glasartig erstarrte Masse konnte durch Behandeln mit Ligroin zum Kristallisieren gebracht werden. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das Phenylurethan nach vorherigem Erweichen bei 85—87°.

Homologes α-Terpineol $C_{11}H_{19}OH$ aus Äthylnopinol.



Je 5—6 gr kristallisiertes Äthylnopinol wurden mit

zweieinhalb bis drei Litern 5 %iger Schwefelsäure bis zur vollständigen Verflüssigung (eventuell unter Zusatz von einigen ccm Äther) 4—6 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt.

Das Reaktionsprodukt wurde dann in der Kälte mit der berechneten Menge Kali neutralisiert und mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert. Das übergegangene Öl wurde abgehoben und mit Pottasche getrocknet, das wässrige Destillat mit Äther ausgezogen, der Ätherauszug ebenfalls getrocknet und das nach dem Abdestillieren zurückbleibende Öl mit der Hauptmenge zusammen im Vakuum fraktioniert. Dabei ging der größte Teil des Öls unter 12 mm Druck von 105—110° über. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck zersetzte sich das Terpineol teilweise und ging unter Wasseraustritt in Homodipenten über.

Analyse: 0,2185 gr Substanz gaben 0,6244 gr CO_2 und 0,2314 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{19}OH$: 78,50 % C 11,99 % H
Gefunden: 77,94 „ 11,85 „

Eigenschaften

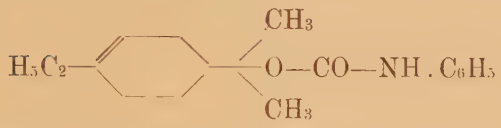
Siedepunkt angegeben[1]): 226—227°
gefunden bei 13,5 mm 110—115°
$d = 0{,}943$
$n_D = 1{,}4881$.

Molekularrefraktion.

Berechnet für $C_{11}H_{19}OH$: $M = 51{,}76$
Gefunden: $M = 50{,}98$.

1) Wallach: Annal. **357** S. 59 u. **360** S. 91.

Phenylurethan des Homoterpineols.



Das Phenylurethan wurde erhalten durch Zusammenbringen von 2 gr Homoterpineol mit 1,41 gr Phenylisocyanat. Es kristallisierte nach längerem Stehen und wurde durch Behandeln mit Benzol und Ligroin von mitausgeschiedenem Diphenylharnstoff befreit. Aus Alkohol umkristallisiert schmolz es nach vorherigem Erweichen bei 92—94°.

Homologes Cisterpinhydrat $C_{11}H_{22}O_2$ aus Äthylnopinol oder Homoterpineol.

Das homologe Terpin konnte in geringer Menge aus dem Kolbenrückstand der Wasserdampfdestillation des homologen Terpineols durch mehrfaches Ausziehen mit Essigester gewonnen werden; oder besser aus Äthylnopinol durch Behandeln mit 5 %iger Schwefelsäure (auf je 1 gr Äthylnopinol 500 ccm 5 %iger Schwefelsäure), bis zum vollkommenen Verschwinden des Öles, wozu etwa 4—6 tägiges Schütteln nötig war.

Das Reaktionsprodukt wurde dann wieder wie oben angegeben neutralisiert und direkt mit Essigester ausgezogen. Das Terpin blieb nach dem Abdestillieren des Essigesters als dickflüssiges Öl zurück und konnte durch Verdunstenlassen der letzten Reste des Essig-

esters im evakuierten Exsikkator zur Kristallisation gebracht werden. Aus Wasser umkristalliert schmolz es bei 74—76°[1]).

Wasserabspaltung aus homologem Cisterpinhydrat.

Homodipenten

Homologes Cisterpinhydrat wurde mit der gleichen Menge Oxalsäure zusammen in Wasser suspendiert und durch das Gemisch Wasserdampf geleitet. Das übergegangene Öl wurde getrocknet und destilliert. Siedepunkt 205—210°. Es bestand wie die Analyse ergab zu etwa gleichen Teilen aus homologem Terpineol und Homodipenten.

Analyse: 0,2170 gr Substanz gaben 0,6606 gr CO_2 und 0,2228 gr H_2O.

Berechnet für ein Gemisch aus gleichen Teilen Homoterpineol und Homodipenten:	83,21 % C	12,04 % H
Gefunden :	83,03 „	11,49 „

Durch fraktionierte Destillation mit Wasserdampf und sorgfältiges Fraktionieren im Vakuum konnten Alkohol und Kohlenwasserstoff fast vollständig getrennt werden.

1) Wallach gibt Annal. **357** S. 60 und **360** S. 91 an 75—76°.

Homocymol $C_{11}H_{16}$ = Äthyl-p-isopropylbenzol.

Das Homoterpineol-Dibromid wurde in der oben angegebenen Weise in Eisessig gekocht und das durch mehrfache Wasserdampfdestillation und Oxydation mit Permanganat gereinigte Öl zur vollkommenen Entfernung des Broms und Zerstörung bromhaltiger Anteile einige Zeit mit metallischem Natrium gekocht und dann über Natrium destilliert.

Die Ausbeute war in diesem Falle nicht so gut wie sonst und das erhaltene Produkt auch nicht ganz rein, weil ja auch das Homoterpineol, das als Ausgangsmaterial diente, nicht ganz rein erhalten werden konnte. Das Homocymol war infolgedessen mit dem aus Nopinoldibromid entstandenen Kohlenwasserstoff verunreinigt, der aus ihm nicht entfernt werden konnte.

Eigenschaften:

Siedepunkt angegeben[1]) 197—198°
gefunden 197—198°

I. d_{20} = 0,864 (Bestimmung mit der Mohrschen Wage.)
II. d_{16} = 0,8688 (Pyknometerbestimmung von einer anderen Darstellung).

I. n_D = 1,4821 II. n_D = 1,4846 bei 18,5°.

Molekularrefraktion:

Berechnet für $C_{11}H_{16}$: M = 49,45
Gefunden: M = 48,84.

1) Becke: Ber. **23** S. 319.

Analyse des II. Produktes: 0,2158 gr Substanz gaben 0,6989 gr CO_2 und 0,2230 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}$: 89,11 % C 10,89 % H

Gefunden: 88,33 „ 11,56 „

Nopinol aus Nopinon.

10 gr Nopinon wurden in der üblichen Weise mit 15 gr Natrium und 175 ccm Alkohol reduziert und nach der Reduktion das Nopinol durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, dabei erstarrte es schon teilweise in dem Kühler. Die öligen Anteile wurden getrocknet und im Vakuum destilliert. Siedepunkt unter 12 mm Druck 95—96°. Die Ausbeute betrug etwa 80—90 % der Theorie, davon wurden 40—50 % als festes α-Nopinol erhalten, das übrige war flüssiges β-Nopinol. Es trat nur geringe Pinakonbildung ein.

Durch diese Art der Reduktion in absolut alkoholischer Lösung statt mit feuchtem Äther wurde eine bessere Ausbeute an festem Nopinol erhalten als früher, wo etwa nur 20 % α-Nopinol erhalten wurden[1]).

1) A. Blumann: Dissert. Göttingen 1907. S. 40.

Bei Reduktionen in größerem Maßstabe wurde dieselbe Ausbeute erhalten.

Kohlenwasserstoff (aus Nopinol + Br_2) C_9H_{12}?

Da sich Nopinol durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure nicht in ein Homo-α-Terpineol umwandeln läßt, wurde versucht, das Additionsprodukt von 2 Atomen Brom an die intracarbocyclische Bindung des Nopinols durch Kochen in Eisessig wie oben angegeben in den Benzolkohlenwasserstoff, in diesem Falle Cumol, überzuführen.

7,3 gr α-Nopinol wurden in Eisessig gelöst und mit 2,62 ccm Brom = 8,35 gr langsam bromiert. Das Brom wurde dabei nur sehr langsam aufgenommen, und die Lösung war nachher gelbbraun gefärbt, obwohl sie nicht nach Brom roch.

Dann wurde die Lösung etwa einen Tag lang am Rückflußkühler gekocht, wobei aber nicht sehr viel Bromwasserstoff entwich. Die weitere Behandlung erfolgte so wie es oben angegeben ist. Um das schließlich erhaltene bromhaltige Öl von Brom ganz zu befreien, wurde es einige Zeit mit metallischem Natrium gekocht und dann über Natrium destilliert. Der Siedepunkt war nicht ganz scharf 139—142° also etwa 10° niedriger als der des Cumols, das hätte entstehen sollen.

Gegen Permanganat war der Kohlenwasserstoff sehr beständig und verhielt sich also in der Beziehung ähnlich wie ein Benzolderivat. Die Analyse stimmte dagegen besser auf einen Kohlenwasserstoff C_9H_{16}, also etwa auf ein niederes homologes Camphan oder Pinan, das ja auch gegen Permanganat beständig sein müßte.

Eigenschaften:

Siedepunkt: 139—142°.

d = 0,8620 bei 16° (Pyknometerbestimmung)

n_D = 1,46405 bei 18,5°.

Molekularrefraktion:

Berechnet für C_9H_{16}: M = 39,32

Gefunden: M = 39,70

Berechnet für C_9H_{12}: M = 40,24.

Analyse: 0,2044 gr Substanz gaben 0,6585 gr CO_2 und 0,2232 gr H_2O.

Berechnet für C_9H_{16}: 87,07 % C 12,93 % H

Gefunden: 87,78 „ 12,22 „

Berechnet für C_9H_{12}: 89,92 „ 10,08 „

Zusammenfassung.

Vom Tetrahydro-p-acetyltoluol wurde durch Addition von Brom ein gut kristallisiertes Dibromid $C_9H_{14}OBr_2$ vom Smp. 61° erhalten, das beim Kochen in Eisessiglösung in geringer Ausbeute p-Acetyltoluol lieferte.

Durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure gelang es an Tetrahydro-p-acetyltoluol Wasser anzulagern und es so wieder in das Oxyketon $C_9H_{16}O_2$ zurückzuverwandeln.

Die gesättigte Base $C_9H_{17}NH_2$ (aus Hexahydro-p-acetyltoluoloxim) wurde durch die Festlegung ihres Siedepunktes 193—194° charakterisiert und von ihr der Phenylthioharnstoff Smp. 98° und das Chlorhydrat neu dargestellt.

Bei der Umsetzung mit Natriumnitrit lieferte das Chlorhydrat der Base neben wenig Kohlenwasserstoff nur den gesättigten zugehörigen Alkohol $C_9H_{17}OH$, der durch Oxydation wieder in dasselbe Keton $C_9H_{16}OH$ = Hexahydro-p-acetyltoluol übergeführt wurde, aus dessen Oxim die Base dargestellt worden war.

Das niedere homologe α-Terpineol $C_9H_{15}OH$ wurde durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in das zugehörige Terpin vom Schmelzpunkt 94—95° übergeführt.

Das Dibromid des Terpineols lieferte beim Kochen mit Eisessig: p-Äthyltoluol, dessen physikalischem Eigenschaften festgelegt wurden.

Durch katalytische Reduktion des niederen Homoterpineols wurde derselbe Alkohol $C_9H_{17}OH$, ein niederes homologes Menthanol(8) dargestellt, der auch beim Umsetzen der gesättigten Base mit salpetriger Säure erhalten worden war. Seine bis jetzt noch nicht bekannten physikalischen Konstanten wurden bestimmt.

Durch Grignardreaktion von Tetrahydro-p-acetyltoluol mit Magnesiumjodmethyl gelang eine neue Partialsynthese des α-Terpineols.

In ganz analoger Weise wurde mit Magnesiumjodäthyl ein höheres homologes α-Terpineol $C_{11}H_{19}OH$ vom Sdp. 235—237° aus Tetrahydro-p-acetyltoluol aufgebaut, das ein Phenylurethan lieferte und durch Wasseranlagerung in das zugehörige Terpin Smp. 65—67° überging.

Durch Reduktion wurde aus dem Homoterpineol das gesättigte p-Homomenthanol(8) $C_{11}H_{21}OH$ neu dargestellt und die physikalischen Konstanten beider Alkohole festgelegt.

Es gelang nicht, ein dem Homoterpineol entsprechendes reines Homopinol zu isolieren, aber sein Vorhandensein konnte durch den Geruch und eine Ferricyanwasserstoffverbindung bewiesen werden.

Sowohl aus dem Homopinol als auch aus dem homologen α-Terpineoldibromid wurde ein neues homologes Cymol = Methyl-p-secundär-Butylbenzol erhalten und dessen physikalische Eigenschaften bestimmt.

Für die Darstellung des isomeren homologen Terpineols $C_{11}H_{19}OH$ aus Äthylnopinol wurde eine genaue Vorschrift ausgearbeitet und die früher nicht bestimmten physikalischen Konstanten festgelegt. Ferner wurden die Phenylurethane des Äthylnopinols und des Homoterpineols dargestellt, das Dibromid in Homocymol = Äthyl-p-Isopropylbenzol übergeführt und dessen Konstanten bestimmt.

Schließlich wurde aus Nopinol + Br_2 ein Kohlenwasserstoff C_9H_{16} (?) erhalten, dessen Eigenschaften bestimmt wurden, dessen Konstitution aber noch aufzuklären ist.

Lebenslauf.

Ich, Hans Berthold, bin am 9. Februar 1891 in Göttingen (Prov. Hannover) als Sohn des Universitätsprofessors Dr. G. Berthold geboren.

Meine Schulbildung erhielt ich auf einer Privatvorschule und dem Königlichen Gymnasium zu Göttingen, das ich Ostern 1909 mit dem Reifezeugnis verließ.

Von Ostern 1909 bis Michaelis 1911 studierte ich in Göttingen Naturwissenschaften und Chemie, ging dann auf ein Semester nach München und bezog Ostern 1912 wieder die Universität Göttingen, wo ich im Sommer 1914 meine Studien abschloß.

Ich habe die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Dozenten besucht:

In Göttingen Coehn, Berthold, Borsche, Ehlers, F. Fischer, Hoffmann, Kötz, Peter, Pompeckj, Riecke, Sielisch, S. V. Simon, Tammann, Wallach, Zsigmondy.

In München Burger, Graetz, Lipp, Voll.

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich meinen besten Dank aus.